第51卷 第11期
2015年11月 第1315-1324页

金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.51 No.11
Nov. 2015 pp.1315-1324

1000 MPa级0Cr16Ni5Mo钢的氢脆敏感性研究*

孙永伟[1)] 陈继志[1,2)] 刘 军[2)]

1) 哈尔滨工程大学材料与化学工程学院, 哈尔滨 150001

2) 洛阳船舶材料研究所, 洛阳 471000

摘 要 利用升温脱氢分析(TDS)实验研究了1000 MPa级0Cr16Ni5Mo马氏体不锈钢的氢陷阱行为. 同时, 采用慢应变速率拉伸实验(SSRT)研究了该钢缺口与光滑试样的氢脆敏感性, 并利用SEM观察了试样的断口形貌. 结果表明, 位错和晶界为该钢的主要氢陷阱, 充氢后缺口试样与光滑试样的伸长率均下降明显, 但强度变化不大. 随着氢含量的升高, 断口形貌由韧窝型韧性断裂向穿晶、准解理断裂, 甚至向沿晶断裂方式过渡. 由于C含量较少, 该钢的不可逆陷阱含量极少, 大量的可扩散氢使得该钢具有较高的氢脆敏感性. 最后利用与Eshelby等效夹杂理论有关的氢致应力模型, 验证了应力集中与氢含量之间的变化关系.

关键词 0Cr16Ni5Mo钢, 氢脆, 氢陷阱, Eshelby等效夹杂

中图法分类号 TG142 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)11-1315-10

STUDY ON HYDROGEN EMBRITTLEMENT SUSCEPTIBILITY OF 1000 MPa GRADE 0Cr16Ni5Mo STEEL

SUN Yongwei [1)], *CHEN Jizhi* [1,2)], *LIU Jun* [2)]

1) College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001

2) Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471000

Correspondent: CHEN Jizhi, professor, Tel: (0379)67256503, E-mail: sunruicjz@vip.163.com

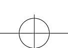
Manuscript received 2015-01-12, in revised form 2015-05-16

ABSTRACT 0Cr16Ni5Mo steel is the most popular material used for fasteners and bolts in the marine engineering equipment. With the light weight trend of equipment, the strength grades of the steel become higher. 0Cr16Ni5Mo steel combines high strength, high hardness and high fracture toughness with good ductility. However, high strength steel is prone to degradation by hydrogen, resulting in the loss of its excellent mechanical properties. And the presence of diffusible hydrogen near a notch tip is easily to cause crack propagation. The susceptibility to hydrogen embrittlement of steel is largely determined by the hydrogen diffusivity and the behaviors of hydrogen trapping in the steel. Therefore, the hydrogen trapping behaviors of 1000 MPa grade 0Cr16Ni5Mo steel have been investigated by means of thermal desorption spectroscopy (TDS). Meanwhile, the hydrogen embrittlement susceptibility of the notch and smooth specimens was evaluated by slow strain rate tests (SSRT), and the fracture morphology was also observed. The results showed that the main hydrogen traps of experimental steel was contained dislocations and grain boundaries. The elongation of hydrogen charged specimens was decreased obviously rather than tensile strength. With the increase in hydrogen concentration, the fracture surfaces of hydrogen charged specimens was displayed a transition from ductile microvoid coalescence to a mixed morphology of dimples, quasi-cleavage and intergranular features. The steel had little irreversible hydrogen due to less C content, and had much susceptibility with reversible hydrogen contained. The model of hydrogen induced stress was calculated on basis of

* 收到初稿日期: 2015-01-12, 收到修改稿日期: 2015-05-16

作者简介: 孙永伟, 男, 1986年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00033



Eshelby equivalent inclusion, validating the relationship between stress concentration and hydrogen concentration.

KEY WORDS 0Cr16Ni5Mo steel, hydrogen embrittlement, hydrogen trapping, Eshelby equivalent inclusion

Cr-Ni-Mo 系合金钢因具有良好的强韧性而广泛应用于汽车、桥梁、海洋装备等领域. 目前, 此系列钢的安全使用强度级别一般处于900~1000 MPa[1],而更高强度级别钢的应用, 不仅可以使得装备轻量化,而且还可以节约资源, 故合金钢的高强度化是未来发展的必然趋势. 然而, 随着钢强度级别的提高, 其氢脆敏感性势必会增加[2,3], 如何降低高强度钢的氢脆敏感性成为人们研究的焦点. 肖纪美[4]从宏观层面提出了抗断裂的材料设计, 为材料发生氢致断裂的防控提供指南和准则. 褚武扬等[5]对各种典型体系钢中的氢脆现象及机理做了大量研究及总结, 为高强钢的氢致断裂研究提供理论依据和数据支撑. 惠卫军等[6]通过大量研究认为, 组织细化、微合金化、晶界强化及添加合金元素能够很大程度地降低高强度钢的氢致延迟断裂敏感性. Ham 等[7]通过对 1000 MPa 高强度螺栓用钢的氢脆敏感性研究, 评价了拉伸应变速率对氢致裂纹形核和扩展的影响, 结果表明, 当应力比为0.85, 应变速率为1.6×10^{-5} s^{-1}时, 大量裂纹形成. Fransplass 等[8]通过对高强度螺纹钢紧固件的拉伸行为研究得出, 利用 Alexander 模型能够很好地预测紧固件用钢在高应变速率下发生氢致断裂的最大应力和断裂模型, 并与实验结果相符. 国内外众多学者对于高强度钢的安全应用及氢致断裂的认识, 给予了很高的关注和研究.因此, 高强度钢的发展趋势及应用需求使得研究高强度钢的氢脆敏感性具有重要的工程意义.

0Cr16Ni5Mo 钢常应用于海洋环境下的船舶紧固件, 力学性能优异, 且具有较强的耐蚀性能.但在复杂环境及应力作用下, 其使用5~6 a后, 发生氢致延迟断裂的现象偶有发生, 并随着紧固件强度等级的提高, 氢致断裂的几率也会增加. 一直以来, 氢致延迟断裂的机理很多, 主要包括氢压理论、氢致键合力降低、氢致表面能降低及氢致局部塑性变形理论等. 氢压理论[9]认为, 当金属内部局部区域的溶解H_2压力等于原子键合力时, 原子键破裂导致微裂纹的形成. 该理论无法解释可逆塑性损失及氢致延迟断裂现象, 仅能解释钢中白点、氢致鼓泡及微裂纹等. 氢致键合力降低理论[10,11]认为, 当材料局部应力集中等于被氢降低了的原子键合力时, 氢致裂纹开始形核, 最终发生断裂. 氢致键合力降低理论无法利用实验验证, 原子键合力与氢浓度之间的定量关系式无法解决成为限制该理论发展的最大障碍. 氢降低表面能理论[12]与氢降低原子键合力理论相似, 该理论同样无法解释氢致延迟断裂及可逆塑性损失等现象. 目前, 关于氢致局部塑性变形理论[13]研究较多, 众多学者可以利用实验手段进行验证、探讨. 该机理认为氢能够促进位错的发射和运动, 从而产生局部塑性变形. 但塑性变形达到某一临界值时, 局部应力集中使得原子键开裂, 从而导致氢致延迟断裂.

虽然关于氢致断裂机理及现象的大量研究已日趋成熟, 但如何应用已有研究成果指导实际工程中遇到的问题, 以及如何减少氢致延迟断裂的发生, 是未来发展的趋势. 因而, 本工作拟利用理论验证及实验研究的方法, 探讨高强度紧固件在无约束条件下, 氢对缺口根部应力集中的影响, 以及该钢的氢脆敏感性, 以期为工程应用提供理论依据.

1 实验方法

实验用 0Cr16Ni5Mo 钢采用纯净化冶炼方式: 原材料经真空感应熔炼, 并浇注成电极, 再经电渣重熔精炼出钢锭, 然后经锻造开坯后轧成棒材. 0Cr16Ni5Mo 钢的化学成分(质量分数, %)为: C 0.03, Si 0.235, Mn 0.694, S 0.0048, P 0.0028, Ni 4.50, Cr 16.50, Mo 0.934, Cu 0.013, Fe 余量. 实验钢经1233.15 K奥氏体化后保温3 h, 并水冷至室温, 然后采用793.15 K回火, 出炉后空冷.

试样采用 DH1720A-1 型直流稳压稳流电源进行电化学充氢, 电解液为0.1 mol/L NaOH水溶液,充氢电流密度为2 mA/cm^2, 升温脱氢分析试样的充氢时间为96 h; 力学试样的充氢时间为24, 48, 72和96 h; 为了评价实验钢的氢脆敏感性, 力学试样充氢完成后立即进行慢应变速率拉伸实验(SSRT). SSRT试样的类型及尺寸见图1, 分为光滑试样和缺口试样, 其中缺口根部半径为0.15 mm.

氢陷阱行为的研究在升温脱氢分析设备(TDS)上进行, 此设备采用真空升温脱氢和四级质谱仪分析方法, 具有0.01×10^{-6}的分析精度. 在 WLDM-100 慢应变速率应力腐蚀试验机上进行SSRT, 缺口试样与光滑试样的拉伸速率均为0.005 mm/min. 根据 GB/T 228-2002, 实验钢的常规力学性能测试在SINTECH20/G 型 100 kN 万能材料试验机上进行. 力学试样中氢含量的测定, 在ONH-2000气体分析仪上

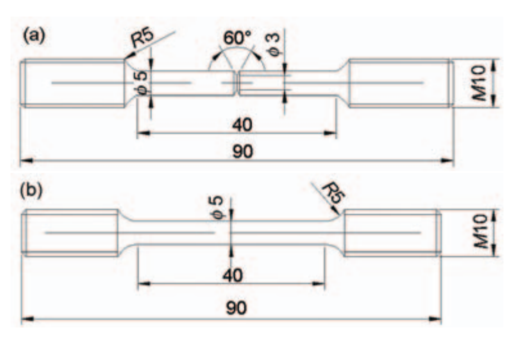


图1 慢应变速率拉伸实验试样形状和尺寸示意图

Fig.1 Schematics of shape and dimension of slow strain rate test (SSRT) specimens (unit: mm)
(a) notched specimen　(b) smooth specimen

进行. 金相试样经5 g $FeCl_3$+10 mL HCl+50 mL H_2O溶液浸蚀后, 在DMI 5000M金相显微镜(OM)上进行组织观察.力学性能试样的断口形貌在Quanta 650型扫描电子显微镜(SEM)下观察. 微区组织、位错及物相分析在JEM-2100型透射电镜(TEM)上进行, 加速电压为200 kV. 残留奥氏体含量在D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)上进行测定.

2 实验结果

2.1 力学性能及微观组织

实验用0Cr16Ni5Mo钢为马氏体不锈钢, 经淬火+回火后, 经测量, 抗拉强度R_m为979 MPa, 屈服强度$R_{p0.2}$为886 MPa, 伸长率为20.5%, 断面收缩率为75%. 由此可知, 0Cr16Ni5Mo钢具有良好的力学综合性能, 达到预期要求.

图2所示为0Cr16Ni5Mo钢淬火后793.15 K回火的OM与TEM像. 由图2a可知, 0Cr16Ni5Mo钢经高温回火后呈现出典型的回火马氏体+δ铁素体组织. δ铁素体组织在更高温度回火后会发生分解, 进而提高材料的塑韧性. 图2b为热处理后出现的残留奥氏体组织. 利用XRD分析可知, 残留奥氏体含量小于10% (体积分数), 该奥氏体为逆变奥氏体, 因为此时的回火温度在A_{C1} (加热条件下, 珠光体向奥氏体转变的临界温度)附近, 逆变奥氏体会在晶界附近析出, 而且钢中Ni和Mo都会增加逆变奥氏体的含量. 此外, 在图2b中, 还可看到大量高密度位错. 位错的存在, 能够捕获大量H原子, 以可逆氢陷阱的形式存在.

2.2 升温脱氢分析实验

利用升温脱氢分析实验对氢在0Cr16Ni5Mo钢中的陷阱行为进行研究. 图3为0Cr16Ni5Mo钢充氢前后的热脱附谱(TDS), 也即钢中氢的逸出速率随

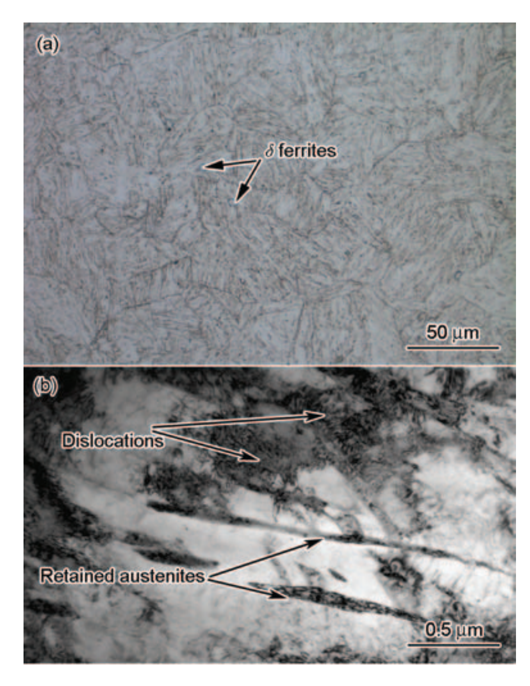
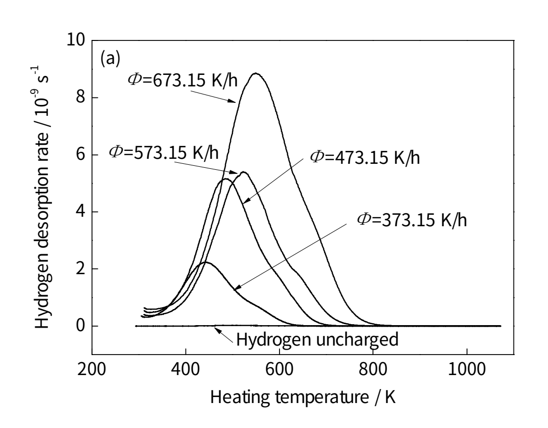


图2 0Cr16Ni5Mo钢淬火后793.15 K回火的OM像和TEM像

Fig.2 OM image (a) and TEM image (b) of 0Cr16Ni5Mo steel after quenching and tempering at 793.15 K



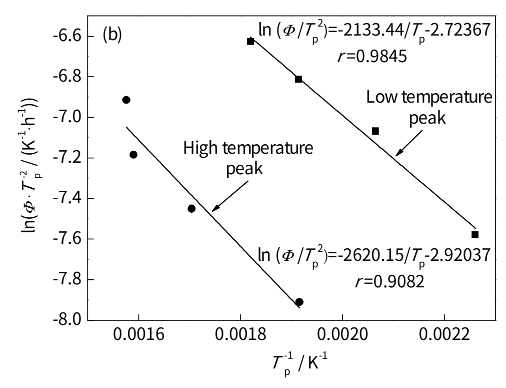


图3 充氢96 h后的0Cr16Ni5Mo钢经不同加热速率加热后所获得的TDS曲线及拟合数据

Fig.3 Thermal desorption spectroscopy (TDS) curves (a) of 0Cr16Ni5Mo steel and data fitting (b) (Φ—heating rate, T_p—peak temperature, r—correlation coefficient)

温度变化的关系曲线. 由图3a可知, 在加热速率 Φ=373.15 K/h的条件下, 未充氢试样的逸出峰极弱, 几乎看不到, 其钢中氢含量极少, 小于 1×10^{-6}.相比之下, 充氢试样具有2个逸出峰 (442.35和522.05 K), 峰的分布符合Gauss分布[14]. 随着加热速率的升高, Φ=473.15, 573.15和673.15 K/h时, 氢逸出峰值会向右漂移. 利用峰值温度的变化, 根据Kissinger[15]的简化方程式可计算出不同温度峰值所对应的氢逸出激活能 E_a:

$$\frac{\partial \ln\left(\Phi/T_p^2\right)}{\partial(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

式中, R为气体常数, 8.314 J/(mol•K), T_p为峰值温度, K. 根据式(1)做 $\ln(\Phi/T_p^2)$-$1/T_p$ 曲线, 如图3b所示, 图中 r 为相关性系数, r 越接近于1, 说明拟合数据越精确. 经拟合, Φ=373.15 K/h条件下, T_p=442.35和522.05 K所对应的 E_a分别为17.74和21.78 kJ/mol.

氢在实验钢中的存在形式包括可扩散氢和不可扩散氢. 通常, 不可扩散氢所对应的 T_p高于573.15 K, 其 E_a大于60 kJ/mol[16]. 研究表明, E_a为20~58 kJ/mol时, 其氢陷阱对应于晶界[17]; 当 E_a为19~30 kJ/mol时, 氢会被位错捕获[18]. 对于0Cr16Ni5Mo钢, 结合经淬火+回火的微观组织, 可以推断出该钢中存在的陷阱主要为可逆氢陷阱晶界和位错. 对于 E_a大于60 kJ/mol的氢陷阱, 并未出现在该实验钢中, 这与钢中C含量较少有关.

可逆氢陷阱对钢的力学性能影响较大. 工件在承载并发生塑性变形时, 其产生的位错将载氢运动, 在一定的应变速率下, 扩散富集到应力集中处, 从而加剧裂纹的萌生和扩展速率da/dt (其中, a为裂纹长度, t为时间), 最终导致氢致断裂. 因而, 通过热处理手段使其组织细化, 通过微合金化手段来控制氢陷阱的类型、数量和分布, 从而成为减少氢致断裂的有效手段.

2.3 缺口拉伸实验

为了模拟螺栓的氢脆敏感性, 本工作采用SSRT对0Cr16Ni5Mo钢缺口试样进行其氢脆敏感性评价. 图4为室温下缺口试样在不同氢含量下的SSRT曲线. 从图中可知, 无论是充氢试样还是未充氢试样, 其缺口拉伸强度均在1700 MPa左右, 充氢对该钢抗拉强度影响不显著. 但随着氢含量 C_H的增加, 缺口试样的拉伸位移逐渐降低, 该性能指标能够大体反映出氢对缺口试样塑性的影响. 显然, 1000 MPa级的0Cr16Ni5Mo钢制螺栓仍具有一定的氢脆敏感性.

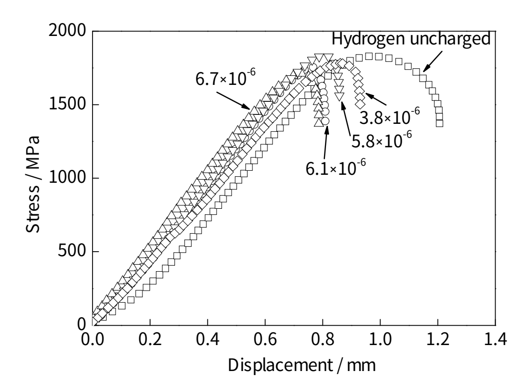


图4 室温下不同氢含量的0Cr16Ni5Mo钢缺口试样的SSRT曲线

Fig.4 SSRT curves of notched specimens of 0Cr16Ni5Mo steel with different hydrogen concentration (C_H) at room temperature (RT)

图5所示为缺口试样在不同氢含量下的SSRT拉伸断口SEM像. 同批次试样在相同的充氢条件下进行电化学阴极充氢, 通过改变不同的充氢时间来获得不同的氢含量 C_H. 通常利用不同氢含量下缺口试样的SSRT来评价缺口零件的氢脆敏感性. 由图可知, 对于未充氢试样, 其裂纹起源位于轴向三向应力集中处, 且呈现典型的韧性特征——韧窝聚集型, 表明为韧性断裂(图5a和b). 对于充氢试样, 其中心部位仍为韧性断裂特征, 而缺口根部的一定范围内则呈现出穿晶断裂和准解理断裂的混合形貌; 且随着氢含量的增加, 其断口周围处的脆性区域明显增加(图5c~f).

2.4 光滑试样的SSRT

图6所示为0Cr16Ni5Mo钢在不同氢含量条件下的SSRT曲线. 拉伸试样预先在0.1 mol/L的NaOH水溶液中进行充氢, 使用较小的充氢电流以避免试样表面发生氢致损伤, 充氢电流密度均为2 mA/cm², 且通过改变充氢时间来获得不同的氢含量. 由图6可知, 随着试样中氢含量的增加, 试样的断裂位移逐渐减小; 当氢含量达到一定浓度时, 光滑拉伸试样的抗拉强度也会降低. 值得注意的是, 氢含量的变化对拉伸试样的弹性阶段并没有产生明显影响.

图7所示为0Cr16Ni5Mo钢在不同的氢含量下, 其伸长率与断面收缩率随氢含量的变化关系曲线. 由图7a可知, 当钢中氢含量 C_H增加时, 充氢试样的断面收缩率 Ψ(%)呈线性下降趋势, 其线性回归关系式为:

$$\Psi(\%) = 75.923 - 7.982C_H \quad (2)$$

当氢含量达到 9.5×10^{-6}时, 其断面收缩率几乎

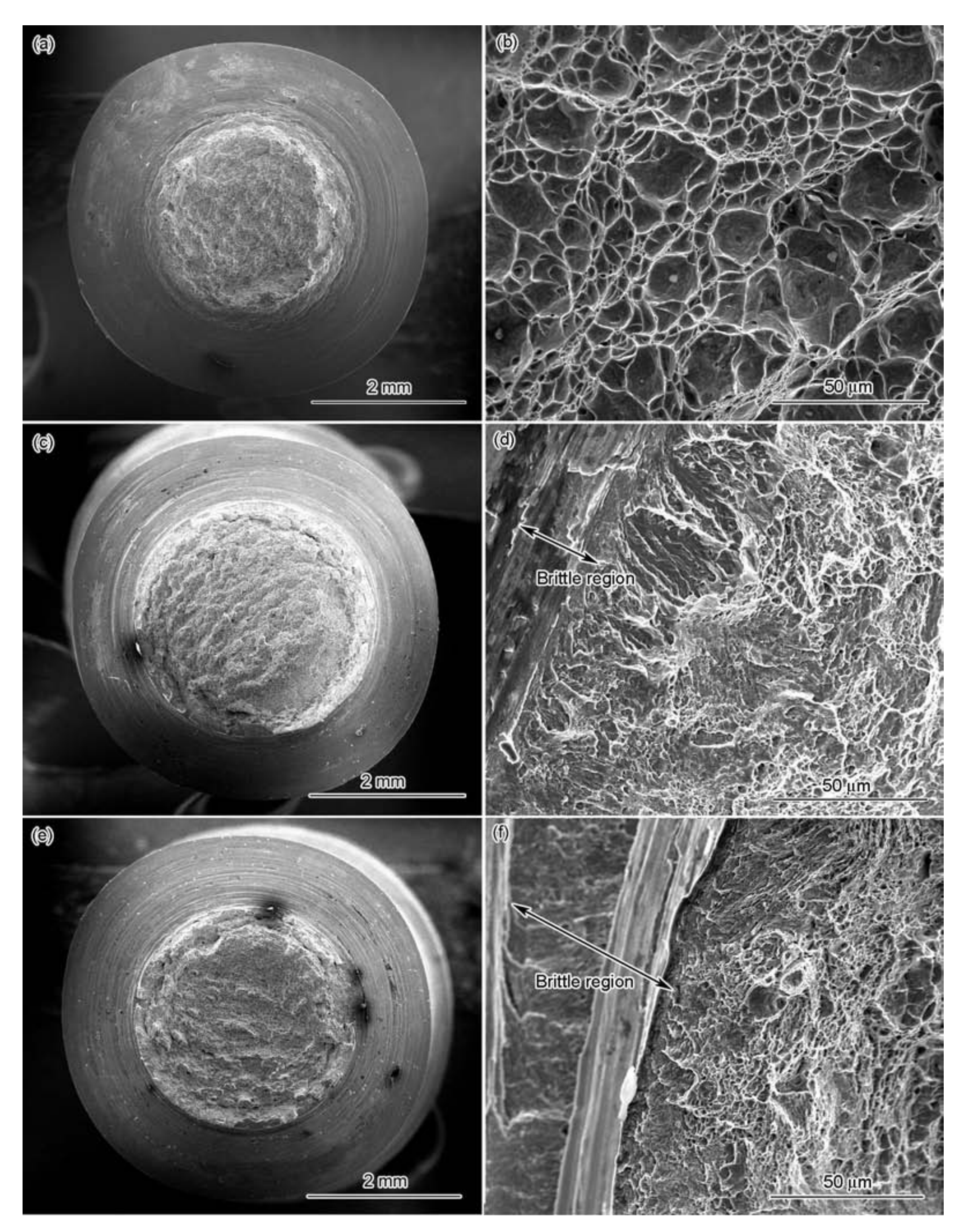


图5 不同氢含量的0Cr16Ni5Mo钢缺口试样SSRT拉伸断口的SEM像

Fig.5 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified SEM images of fracture surface in the notched specimens of 0Cr16Ni5Mo steel with different C_H after SSRT

(a, b) hydrogen uncharged (c, d) $C_H=5.4\times10^{-6}$ (e, f) $C_H=6.6\times10^{-6}$

降低到5%以下. 图7b所示为伸长率随氢含量的变化关系曲线. 可见其下降趋势较为平缓, 说明该钢的力学性能较好. 综上分析, 光滑试样的氢致塑性损失较为突出.

图8所示为不同充氢条件下的0Cr16Ni5Mo钢光滑试样经SSRT后断口的SEM像. 由图8a和b可知, 对于未充氢的光滑试样, 其断口呈现出典型的三区域韧性特征, 即纤维区、放射区及剪切唇, 沿试样中心向边缘部位依次分布, 断口无脆性现象出现. 随试样中氢含量的增加, 试样的断口边缘部位出现脆性区域, 脆性区域为典型的穿晶+准解理特征(图8c和d). 充氢时间的增加, 使得试样晶粒内的氢浓度增加, 在外加应力作用下, 试样发生穿晶断裂, 且在局部微小区域中, 裂纹沿一定晶面扩展, 所以该试样最终呈现为穿晶+准解理的断口形貌特征. 当钢中氢含量达到9.5×10^{-6}时, 试样的断口边缘处出

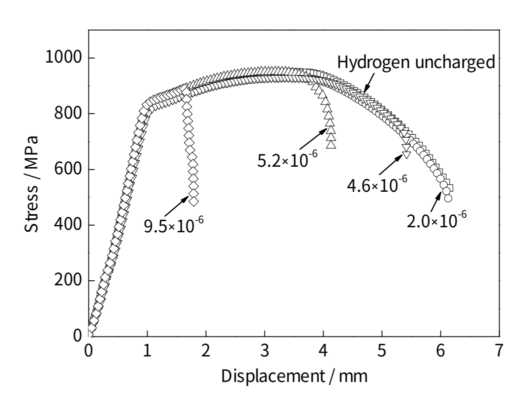
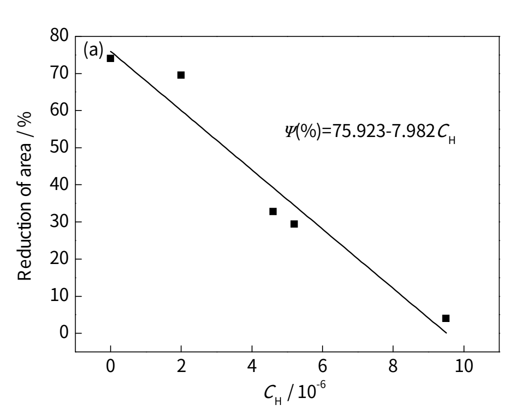


图 6 室温下不同氢含量的0Cr16Ni5Mo钢光滑试样的SSRT曲线

Fig.6 SSRT curves of smooth specimens of 0Cr16Ni5Mo steel with different C_H at RT



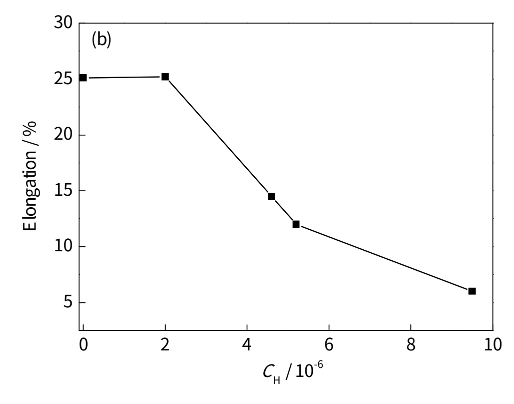


图 7 室温下0Cr16Ni5Mo钢光滑试样经SSRT后的塑性与氢含量的关系

Fig.7 Relationships of reduction of area *vs* C_H (a) and elongation *vs* C_H (b) of smooth specimens of 0Cr16Ni5Mo steel at RT

现明显的沿晶断裂形貌. 因而, 由图8可知, 随着钢中氢含量的增加, SSRT断口形貌由韧性断裂向韧窝+准解理, 甚至沿晶断口的混合形貌特征进行过渡.

3 分析与讨论

3.1 应力诱导氢扩散的本构方程

H原子通常在金属间隙位置进行扩散, 且相比于其它元素, H的原子半径较小, 并具有较高的溶解度及迁移率. 但是, H的原子半径大于间隙位置, H原子半径 R_H=0.053 nm, 而对于八面体间隙位置, 其半径 R_i=0.019 nm. 因而, 由于原子半径的差异, H的存在会导致金属基体晶格的膨胀, 即晶格畸变, 从而导致应力与应变场的存在. 氢的偏摩尔体积 $\bar{V}_H$ 表示金属中具有1 mol氢时其无约束膨胀的体积. 钢中氢的偏摩尔体积 $\bar{V}_H=2.1\times10^{-6}$ m^3/mol[19]. H原子进入钢中晶格间隙时会产生局部静水应力, 平均静水应力影响金属中氢的溶解, 而静水应力梯度则影响氢在钢中的扩散.

氢的化学势是驱动H原子在材料中运动的能量. 假设 σ 为总的应力张量, H 为1个H原子的膨胀张量, C_0 为在初始状态下的浓度, 而 C 为当前状态下的浓度. 氢与静水应力场的弹性相互作用的主因是一阶膨胀相互作用, 它改变了每个氢原子的化学势 μ, 其化学本构方程式为[20]:

$$\mu=\mu_0+kT\ln(\frac{C}{C_0})-H_{ij}\sigma_{ij} \tag{3}$$

式中, μ_0 为初始氢浓度 C_0 状态下的化学势; k 为Boltzmann常数; T 为热力学温度; σ_{ij} 为每个H原子的应力张量. 材料中H原子引起的应变与应力场的相互作用而引起的弹性能, 导致了总化学势的降低. 材料中局部浓度为 C 的氢所引起的应变 ε_{ij}^C 为[21]:

$$\varepsilon_{ij}^C=H_{ij}(C-C_0)N_{av} \tag{4}$$

式中, H_{ij} 为每个H原子的应变膨胀张量; N_{av} 为Avogadro常数, 其值为6.023×10^{23}. 当浓度为 C 的氢引入金属中时, 无约束膨胀体积 e^H 为[21]:

$$e^H=(C-C_0)\bar{V}_H \tag{5}$$

该膨胀体积 e^H 能够引起静水应变, 相应的无约束应变膨胀张量 ε_{ij}^H 为[22]:

$$\varepsilon_{ij}^H=\frac{1}{3}(C-C_0)\bar{V}_H\delta_{ij} \tag{6}$$

式中, δ 为Kronecker delta符号.

将式(4)和(6)代入式(3)中, 令 $\varepsilon_{ij}^C=\varepsilon_{ij}^H$, 化学本构方程式转变为:

$$\mu=\mu_0+kT\ln(\frac{C}{C_0})-\frac{\bar{V}_H}{N_{av}}\frac{\sigma_{kk}^H}{3} \tag{7}$$

式中, $\frac{\sigma_{kk}^H}{3}$ 为局部静水应力.

氢在金属中的局部扩散通量 J (mol/(m^2·s))的表达式为:

$$J=-\frac{DC}{kT}\cdot\nabla\mu \tag{8}$$

式中, D 为氢的扩散系数. 结合式(7)和(8), Fick第一定律可变为[23]:

$$J = -D \cdot \nabla C + \frac{D\bar{V}_{\mathrm{H}}}{RT} \cdot C \cdot \nabla \frac{\sigma_{\mathrm{kk}}^{\mathrm{H}}}{3} \tag{9}$$

Fick第二定律则为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C - \frac{D\bar{V}_{\mathrm{H}}}{RT}\left[C \cdot \nabla^2 \frac{\sigma_{\mathrm{kk}}^{\mathrm{H}}}{3} + \nabla C \cdot \nabla \frac{\sigma_{\mathrm{kk}}^{\mathrm{H}}}{3}\right] \tag{10}$$

式(7)表示H原子进入晶格中所需的能量, 它随原始氢的存在而增加, 随静水应力而降低. 换句话说, 由氢导致的应变与静水应力的相互作用可以很好地解释每摩尔氢的结合能 W_{int}, 其值为 $\sigma\bar{V}_{\mathrm{H}}$. 式(8)~(10)通常用于计算由其它缺陷所引起应力场下的氢的扩散[24].

3.2 与等效夹杂理论有关的氢致静水应力数值计算

假设某无限大基体材料中初始状态下的氢浓度为 C_0, 则局部氢浓度改变量(C–C_0)引起的应力可由Eshelby[25]的结果计算得出. 该模型假设将某一单元体积 Ω 从基体材料中切除, 其初始状态下的氢浓度为 C_0, 然后将单元体积 Ω 中的氢浓度提高到当前状态下的浓度 C, 从而引起无约束膨胀应变 ε^{H}, 此

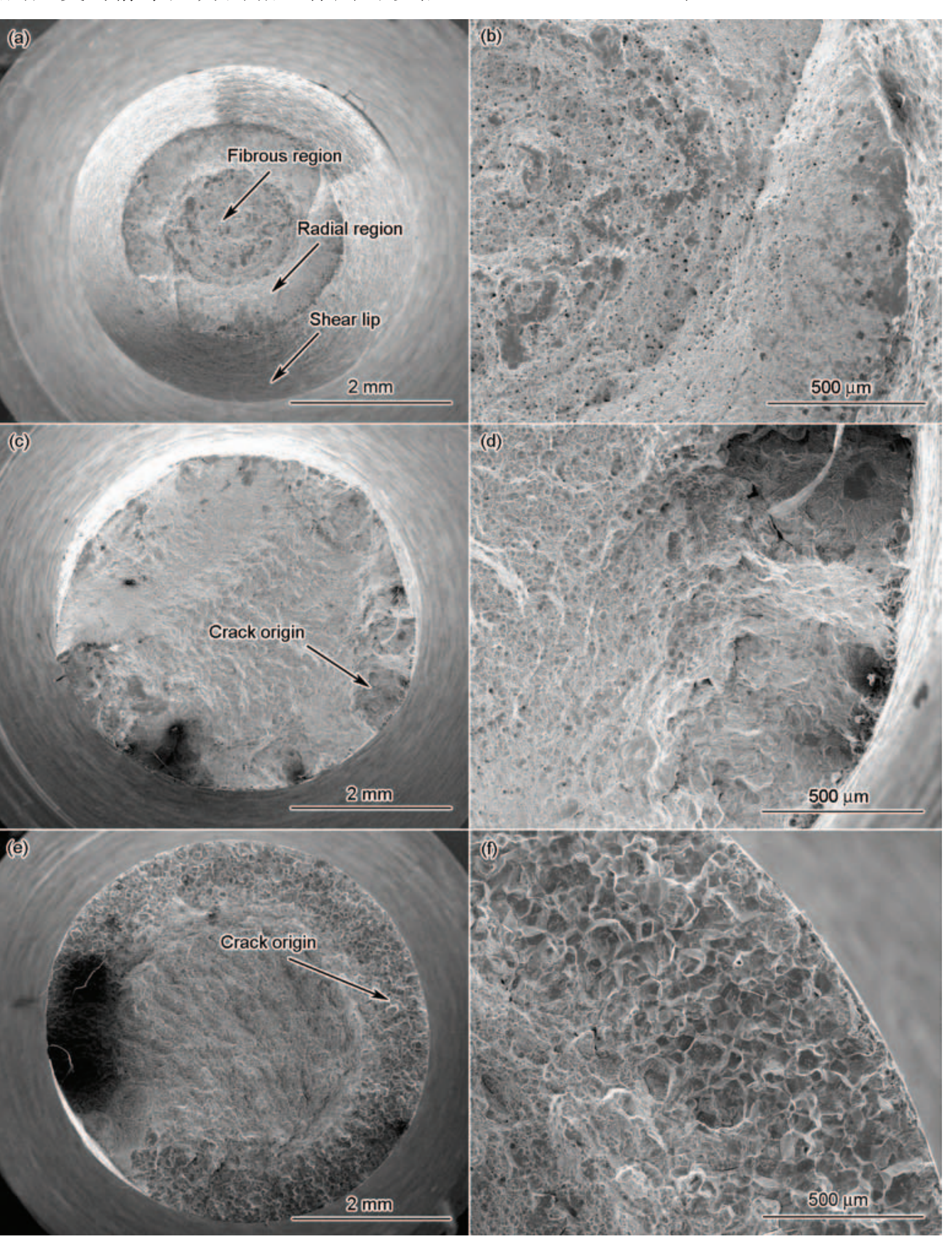


图8 不同氢含量0Cr16Ni5Mo钢光滑试样的SSRT断口的SEM像

Fig.8 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified SEM images of fracture surface in the smooth specimens of 0Cr16Ni5Mo steel with different C_{H} after SSRT

(a, b) hydrogen uncharged　(c, d) C_{H}=5.2×10^{-6}　(e, f) C_{H}=9.5×10^{-6}

值由式(6)得出. 然后将单元体积 Ω 填补回初始材料中的原始位置时, 需要应用到可协调应变 ε^{elast} 来补偿由氢引起的无约束膨胀. 在单元体积 Ω 中, 总的应变 ε^{Ω} 为:

$$\varepsilon^{\Omega}=\varepsilon^{elast}+\varepsilon^{H} \tag{11}$$

式中, ε^{elast} 用以实现单元与基体界面的函数关系. 图9为Eshelby等效夹杂理论模型示意图.

Eshelby[25]的结果给出了总应变 ε^{Ω} 的表达式, 它演绎于与氢浓度相关的无约束应变 ε^{H}:

$$\varepsilon^{\Omega}=S:\varepsilon^{H} \tag{12}$$

式中, S 为Eshelby张量. 对于纯粹的膨胀应变, 式(12)可简化为:

$$\varepsilon_{11}^{\Omega}=\varepsilon_{22}^{\Omega}=\varepsilon_{33}^{\Omega}=\frac{1+\nu}{3(1-\nu)}\varepsilon_{11}^{H} \tag{13}$$

式中, ν 为Poisson比.

式(13)和Hooke定律给出了应力表达式, 该应力取决于弹性应变:

$$\sigma_{11}^{H}=-\frac{E}{1-2v}\left[\frac{1+v}{3(1-v)}-1\right]\varepsilon_{11}^{H}=\sigma_{22}^{H}=\sigma_{33}^{H} \tag{14}$$

式中, E 为弹性模量. 因此, 在体积单元 Ω 中, 产生的应力为静水应力 $\frac{\sigma_{kk}^{H}}{3}$, 表达式如下:

$$\frac{\sigma_{kk}^{H}}{3}=-\frac{2E\bar{V}_{H}}{9(1-v)}(C-C_0) \tag{15}$$

式(15)所示的静水应力取决于初始状态下的氢浓度 C_0 到当前状态下的氢浓度 C 的变化. 在无限大的基体材料中, 单元体积 Ω 外的静水应力为0. 因而, H原子引起的应力仅仅依赖于局部氢浓度的变化.

对于0Cr16Ni5Mo钢来说, E=209 GPa, v=0.3, $\bar{V}_H$=2.1×10^{-6} m^3/mol, 根据式(15), 用X×10^{-6}(X为局部氢浓度变化量, 其值由C–C_0转化得出)值的大小来估算局部静水应力 $\frac{\sigma_{kk}^{H}}{3}$, 氢浓度$C$的单位为10^{-6}, 根据以上参数得出:

$$\frac{\sigma_{kk}^{H}}{3}=1.2X \quad \text{MPa} \tag{16}$$

对于恒载荷单向拉伸的缺口试样, 由于缺口部位存在应力集中情况, 可近似认为, $\frac{\sigma_{kk}^{H}}{3}=K_t\sigma/3$, 其中 K_t 为缺口根部的应力集中系数. 因而, 由局部静水应力转化成局部氢致附加应力 σ_{ad} 的表达式为:

$$\sigma_{ad}=3.6X \quad \text{MPa} \tag{17}$$

通常缺口试样根部的应力集中 σ_n 由2部分组成, 即氢引起的局部附加应力 σ_{ad} 及由试样缺口效应所引起的应力集中 σ_f. 其中, σ_{ad} 与李会录等[26]的实验结果较为接近, 从而验证了本理论模型的可靠性; 而 σ_f 已在作者的前期工作中利用有限元应力分析得出.

根据上述理论模型, 对于抗拉强度约为1000 MPa级别的0Cr16Ni5Mo钢, 缺口试样根部的应力集中情况随原始氢含量的变化关系如图10所示. 无约束缺口试样的 σ_n 与试样中初始状态下的氢浓度的关系式为:

$$\sigma_n=801.06+12.63C_0 \tag{18}$$

由图10可知, 缺口试样根部的应力集中程度随试样中初始状态下的氢浓度的增加呈线性上升趋势. 这是由于氢在缺口处应力梯度的驱动下向根部三向应力集中最大处扩散、富集, 使得局部氢浓度增大, 经过一定时间达到稳态值. 由于局部氢浓度的增加, 越来越多的H原子促进位错发射、运动, 且H原子能够作为位错形核, 发生位错缠结, 从而导致缺口根部的应力集中.

当试样中 C_0 增加时, 缺口根部的应力集中处的稳态氢浓度也会随之增加, 根据与氢浓度相关的

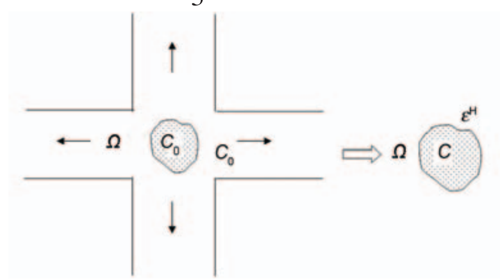


图9 Eshelby模型示意图

Fig.9 Schematics of Eshelby model (Ω—a volume element, C_0—hydrogen concentration in the initial state, C—hydrogen concentration in the current state, ε^H—unconstrained dilatation strain)

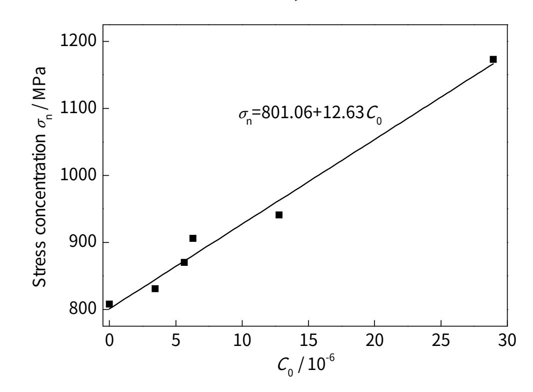


图10 无约束0Cr16Ni5Mo钢缺口试样根部的应力集中程度随钢中初始状态下的氢浓度的变化关系

Fig.10 Variation of the hydrogen induced stress concentration (σ_n) *vs* hydrogen concentration (C_0) of notched specimen without constraint

Eshelby 等效夹杂理论, 其氢致应力 σ_{ad} 呈增大趋势; 当 C_0 增加到一定值时, 缺口根部的应力集中超过材料本身的极限强度, 从而导致氢致断裂. 由以上分析可知, 降低钢中初始氢含量可以有效降低该实验钢的氢致断裂敏感性. 在本工作的实验条件下, 对于预充氢的 1000 MPa 级 0Cr16Ni5Mo 钢缺口试样而言, 氢致附加应力与缺口效应引起的应力集中协同作用, 引起氢致裂纹的形成, 从而导致氢致断裂.

3.3 缺口对 0Cr16Ni5Mo 钢 SSRT 应力应变特性的影响

由图 4 和 6 可以看出, 缺口能够明显地影响 0Cr16Ni5Mo 钢的应力应变特性, 即充氢缺口试样比充氢光滑试样更容易脆断, 即使相比于未充氢试样. 对于缺口试样, 由于缺口的存在, 塑性变形被强加约束, 使得断后伸长率较小, 且缺口部位处的塑性变形也很小[27]. 在缺口处, 应力状态发生变化, 单轴拉伸条件下, 根部存在三向应力集中区域, 产生的更高应力使得此部位材料易于进入屈服阶段. 由缺口试样的 SSRT 曲线可知, 不同氢含量的材料进入塑性变形后, 快速达到极限应力, 尔后发生断裂 (图 4). 而氢含量的不同, 则会影响材料进入屈服阶段的快慢. 相反, 光滑试样的塑性较高, 屈服应力与极限应力之间的位移也较大.

3.4 氢对 0Cr16Ni5Mo 钢断口形貌的影响

0Cr16Ni5Mo 钢为马氏体不锈钢, 具有典型的板条马氏体结构. 由 SSRT 断口形貌可知, 断口主要为典型的穿晶+准解理、沿晶断裂特征. 为了找出该断口形貌的形成本质, 很有必要对断口形貌下的微观组织进行研究. Nagao 等[28]研究认为, 已被激活的滑移系与板条马氏体结构方位关系间的差别是明显的, 而且与界面有关的激活滑移系的取向也有显著差异. 对于沿晶断裂, 滑移带一般平行于板条的纵向, 其与界面的交点通常位于先析奥氏体的晶界处. 对于准解理断裂的情况, 滑移带与界面的交点则倾向位于板条间界面.

因而, 分析可知, 试样的氢致断裂路径与宏观和局部应力密不可分. 在板条马氏体钢的氢致断裂中, 外加应力能够激活钢中单个晶粒的各种滑移系. 氢的参与使得局部发生塑性变形[29], 导致位错运动, 并中断于界面. 在塑性变形过程中, 不同类型陷阱中的 H 原子得以重新分布, 由位错承载的 H 原子越来越多地富集在晶界处. 氢致局部塑性变形会通过应变强化方式提高基体强度. 然而, 由于宏观应力与局部应力的作用, 在应变强化的基体处, 局部富集的 H 原子会降低界面结合力, 使得滑移带能够贯穿于晶界, 最终导致裂纹萌生并扩展. 综上, 当滑移系交割于先析奥氏体晶界时, 试样会发生沿晶断裂: 当交割点位于板条间界面时, 断口呈现出准解理形貌特征. 局部应力与富集氢含量决定着 SSRT 试样的断裂方式. 通常先析奥氏体晶界结合力与板条间界面结合力的降低会分别导致沿晶断裂和准解理断裂的形貌特征.

此外, 在脆性区域的局部微小范围内, 沿晶断裂面之间或准解理、穿晶面的过渡处, 往往有韧性撕裂棱存在, 此现象也与氢的作用密切相关. 在缺口尖端处, 由于载氢位错的运动, 使得局部发生塑性流变, 在局部微小区域产生软化, 从而导致韧性撕裂棱的形成[30].

4 结论

(1) 在 TDS 分析中, 当加热速率为 373.15 K/h 时, 充氢的 0Cr16Ni5Mo 钢具有 2 个氢逸出峰值温度, 为 442.35 和 522.05 K, 其所对应的氢逸出激活能为 17.74 和 21.78 kJ/mol. 该钢的氢陷阱类型为可逆氢陷阱晶界和位错. 因而, 通过热处理和微合金化手段, 使其组织细化, 并控制氢陷阱的类型、数量和分布, 从而减少氢致延迟断裂风险.

(2) 在 SSRT 条件下, 对于预充氢的 1000 MPa 级 0Cr16Ni5Mo 钢缺口试样而言, 氢致附加应力与缺口效应引起的应力集中协同作用, 引起氢致裂纹的形成, 从而导致氢致断裂. 对于无约束缺口试样, 利用理论计算其缺口根部应力集中与氢含量的关系式为: $\sigma_n = 801.06 + 12.63C_0$.

(3) 局部应力与氢富集浓度决定着 SSRT 试样的断裂方式. 通常先析奥氏体晶界结合力与板条间界面结合力的降低会分别导致沿晶断裂和准解理断裂的形貌特征.

参考文献

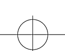
[1] Kuduzović A, Poletti M C, Sommitsch C, Domankova M, Mitsche S, Kienreich R. *Mater Sci Eng*, 2014; A590: 66

[2] Tian Y, Wang M Q, Li J X, Shi J, Hui W J, Dong H. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 403
(田 野, 王毛球, 李金许, 时 捷, 惠卫军, 董 瀚. 金属学报, 2008; 44: 403)

[3] Li H L, Hui W J, Wang Y B, Dong H, Weng Y Q, Chu W Y. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 512
(李会录, 惠卫军, 王燕斌, 董 瀚, 翁宇庆, 褚武扬. 金属学报, 2001; 37: 512)

[4] Xiao J M. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 113
(肖纪美. 金属学报, 1997; 33: 113)

[5] Chu W Y, Qiao L J, Li J X, Su Y J, Yan Y, Bai Y, Ren X C, Huang



H Y. *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*. Beijing: Science Press, 2013: 557
(褚武扬, 乔利杰, 李金许, 宿彦京, 岩 雨, 白 洋, 任学冲, 黄海友. 氢脆和应力腐蚀. 北京: 科学出版社, 2013: 557)
[6] Hui W J, Weng Y Q, Dong H. *The Steels of High-Strength Fasteners*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 64
(惠卫军, 翁宇庆, 董 瀚. 高强度紧固件用钢. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 64)
[7] Ham J, Jang Y, Lee G, Kim B, Rhee K, Cho C. *Mater Sci Eng*, 2013; A581: 83
[8] Fransplass H, Langseth M, Hopperstad O S. *Int J Mechani Sci*, 2011; 53: 946
[9] Chu W Y, Li J X, Huang Z H. *Corrosion*, 1999; 55: 892
[10] Troiano A R. *Trans ASM*, 1960; 52: 54
[11] Oriani R A. *Acta Metall*, 1970; 18: 147
[12] Thomans D. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 2043
[13] Birnbaum H K, Sofronis P. *Mater Sci Eng*, 1994; A176: 191
[14] Yokota T, Shiraga T. *ISIJ Int*, 2003; 43: 534
[15] Kissinger H E. *Anal Chem*, 1982; 29: 135
[16] Gu J L, Chang K D, Fang H S, Bai B Z. *ISIJ Int*, 2002; 42: 1560
[17] Pressouyre G M. *Metall Trans*, 1979; 10A: 1571
[18] Escobar D P, Verbeken K, Duprez L. *Mater Sci Eng*, 2012; A551: 50
[19] Hirth J P. *Metall Trans*, 1980; 11A: 861
[20] Sofronis P, Birnbaum H K. *J Mech Phys Solids*, 1995; 43: 49
[21] Nabarro F R N. *Proc Roy Soc*, 1940; 175A: 519
[22] Li J C M, Oriani R A, Darken L S. *Z Physik Chem Neue Folge*, 1966; 49: 271
[23] Sofronis P, McMeeking R M. *J Mech Phys Solids*, 1989; 37: 317
[24] Chateau J P, Delafosse D, Magnin T. *Acta Mater*, 2002; 50: 1507
[25] Eshelby J D. *Proc Roy Soc*, 1957; 241A: 376
[26] Li H L, Chu W Y, Gao K W, Qiao L J. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 849
(李会录, 褚武扬, 高克玮, 乔利杰. 金属学报, 2002; 38: 849)
[27] Hardie D, Liu S E. *Corros Sci*, 1996; 38: 721
[28] Nagao A, Smith C D, Dadfarnia M, Sofronis P, Robertson I M. *Proce Mater Sci*, 2014; 3: 1700
[29] Robertson I M. *Eng Fract Mech*, 1999; 64: 649
[30] Abhay K J, Narayanan P R, Sreekumar K, Mittal M C, Ninan K N. *Eng Fail Analy*, 2008; 15: 431

(责任编辑:毕淑娟)

